

Searching PAJ

1/1 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-140465

(43)Date of publication of application : 08.06.1993

(51)Int.Cl.

C08L 97/02

C08K 5/13

(21)Application number : 03-328078

(71)Applicant : MEISEI KAGAKU KOGYO KK
KYOTO MOKUZAI SHIGEN KAIHATSU
KYODO KUMIAI

(22)Date of filing : 14.11.1991

(72)Inventor : OKAMOTO KUNIO
NAKANISHI SHIGERU

(54) THERMOSETTING WOOD FLOUR RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly practicable thermosetting wood flour resin composition which can be obtained by using any desired wood flour such as saw dust obtained from lumbering or wood flour of lumber from thinning as a starting material and can be extensively applied to various uses.

CONSTITUTION: The objective composition is obtained by kneading under heating 5-33wt.% phenol as a plasticizer with a novolac-like wood flour resin prepared by reacting wood flour with a phenol and contains a thermosetting wood flour resin of a softening point of 35-110° C. This resin can be produced by adding 5-33wt.% phenol as a plasticizer to a novolac-like wood flour resin obtained by removing unreacted phenol by vacuum distillation from a reactional product prepared by the phenolysis reaction of wood flour in the presence of an acid catalyst and kneading the obtained mixture by heating or by determining the amount of the residual phenol in the reactional product on occasion during the above vacuum distillation and stopping the distillation when this amount reaches 5-33wt.% based on the resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

14.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-140465

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 97/02	L S W	7415-4 J		
C 0 8 K 5/13				

審査請求 未請求 請求項の数5(全7頁)

(21)出願番号	特願平3-328078	(71)出願人	591018051 明成化学工業株式会社 京都府京都市右京区西京極中沢町1番地
(22)出願日	平成3年(1991)11月14日	(71)出願人	591277430 京都木材資源開発協同組合 京都府京都市南区吉祥院仁木ノ森町50番地
		(72)発明者	岡本邦男 京都府京都市左京区下鴨神威町2番地の3
		(72)発明者	中西 滋 京都府京都市西京区桂豆田町39-107-403
		(74)代理人	弁理士 新実 健郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱硬化性木粉樹脂組成物及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 原料とする木粉の種類に関係なく、製材鋸屑、間伐材の木粉、なども原料として用いることができ、かつ各種用途に幅広く適用できる、実用性の高い熱硬化性木粉樹脂組成物として提供する。

【構成】 各種木粉にフェノール類を反応させて得たノボラック様の木粉樹脂に可塑剤として5～33重量%のフェノールを加熱混練して得た、軟化点35～110℃の熱硬化性木粉樹脂を含む熱硬化性木粉樹脂組成物。この熱硬化性木粉樹脂は、木粉の酸触媒フェノリシス反応の反応生成物から、未反応フェノールを減圧蒸留で除いて得たノボラック様の木粉樹脂に、可塑剤として5～33重量%のフェノールを配合し、加熱混練することによって、又は、上記減圧蒸留中の反応生成物に含まれる残留フェノール量を随時検量し、樹脂に対して残留フェノール量が5～33重量%に達した時点で、蒸留を停止することによって製造できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 各種木粉にフェノール類を反応させて得たノボラック様木粉樹脂に、可塑剤として5～33重量%のフェノールを加熱混練して得た、軟化点35～110℃の熱硬化性木粉樹脂を含有することを特徴とする熱硬化性木粉樹脂組成物。

【請求項2】 硬化剤を併含することを特徴とする請求項1の熱硬化性木粉樹脂組成物。

【請求項3】 硬化剤、離型剤及び充填増量剤を併含することを特徴とする請求項1の熱硬化性木粉樹脂組成物。

【請求項4】 軟化点35～110℃の熱硬化性木粉樹脂を含む樹脂組成物の製造方法であって、酸触媒の存在下で、各種木粉にフェノール類を反応させて得た反応生成物から、未反応フェノールを減圧蒸留で除いて得たノボラック様木粉樹脂に、可塑剤として5～33重量%のフェノールを配合し、加熱混練することによって、上記熱硬化性木粉樹脂を製造することを特徴とする熱硬化性木粉樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】 軟化点35～110℃の熱硬化性木粉樹脂を含む樹脂組成物の製造方法であって、酸触媒の存在下で、各種木粉にフェノール類を反応させて得た反応生成物から、未反応フェノールを除くための減圧蒸留中の反応生成物に含まれる残留フェノール量を随時検量し、樹脂に対して残留フェノール量が5～33重量%に達した時点で、蒸留を停止することによって、上記熱硬化性木粉樹脂を製造することを特徴とする熱硬化性木粉樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種木粉を原料とする加工性に富んだ熱硬化性木粉樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】木粉とフェノールの化学反応、すなわち、木粉のフェノリシスによって木粉樹脂を製造することは公知であり、その方法として、酸触媒常圧法と無触媒高圧法が提案されている。

【0003】酸触媒常圧法では、強酸を触媒とし常圧かつ比較的低温（130～180℃）でフェノールに木粉を随時添加しながらフェノリシスが行われ（特公昭61-2697号公報参照）、無触媒高圧法では、加圧反応器中、30～50kgf/cm²、200～300℃で木粉のフェノリシスが行われる（特開昭61-261358号公報、特開平3-59035号公報及び特開平3-126728号公報参照）。

【0004】これらの方法による反応生成物には、未反応フェノールが残存し、そのため本来は常温で固体である木粉樹脂が、常温で液状又は半固体となるため、扱い難いものであった。そこで、本発明者等は、未反応フェ

(2)

特開平5-140465

2

ノールを除去し、扱い易い固体のノボラック様木粉樹脂粉末を製造する方法を開発した（特願平2-175578号参照）。

【0005】しかし、この木粉樹脂から製造される成形用粉末、接着剤などの物性は、使用する原料木粉の樹種に応じて異なるため、その利用価値が著しく制約され、また、たとえ、使用する木粉の樹種を特定して、一定した性能をもつ木粉樹脂を提供したとしても、その性能は、必ずしも最終製品（例えば、成形用粉末、接着剤、シェルモールド用バインダー等）の製造や品質に要求される諸条件に適合しないという欠点があった。

【0006】例えば、純粋な木粉樹脂の軟化点、流動点は、スギ、カラマツ、カバのような一般的な針葉樹、広葉樹を原料とした場合、約120～140℃の範囲である。この温度は、通常の硬化剤（ヘキサメチレンテトラミン）による架橋反応温度（115℃）より高く、このような木粉樹脂を成形しようとする、樹脂が半固体状態で、その流れの悪いうちに、架橋反応が起こり始めるため、硬化反応が均一に進行せず、成形品に斑点を生じ、機械的強度や耐アセトン性等の良好な製品を得ることができない。

【0007】また、ノボラック様木粉樹脂をホルマリン処理して木材用接着剤を製造するにあたり、メチロール化反応混合物が不均一となる。すなわち、木粉樹脂をメチロール化するのに必要な反応温度では、木粉樹脂は、實際上、殆ど溶解せず、固体粉末のまま存在するばかりでなく、しばしば団粒化するので、メチロール化反応系が均一とならず、反応を均一系で進ませるためには、補助溶媒としてメタノールを使用しなければならない（特願平2-175578号参照）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このようなノボラック様木粉樹脂（以下、木粉ノボラック樹脂と述べる）を改質して、原料とする木粉の樹種に、あまり影響されることなく、最終製品の製造条件に幅広く適応できる、工業原料として利用価値の高い熱硬化性木粉樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明では、木粉ノボラック樹脂に、特定量のフェノールを可塑剤とする使用することにより、上記課題を解決した。即ち、本発明の熱硬化性木粉樹脂組成物は、各種木粉にフェノール類を反応させて得た木粉ノボラック樹脂に、可塑剤として5～33重量%（好ましくは5～25重量%）のフェノールを加熱混練して得た、軟化点35～110℃（好ましくは40～110℃）の熱硬化性木粉樹脂を含むことを特徴とする。

【0010】本発明の熱硬化性木粉樹脂組成物は、フェノールの可塑剤としての作用により、木粉樹脂を軟化点35～110℃の樹脂として取り扱えるため、成形材料

3

などとして非常に安定して使用することができる。なお、成形用粉末として、本発明の組成物を使用する時には、通常、ヘキサメチレンテトラミン等の硬化剤、ステアリン酸カルシウムのような離型剤、木粉その他の充填増量剤を配合使用するのが好ましい。

【0011】また、本発明の熱硬化性木粉樹脂組成物は、ヘキサメチレンテトラミン等の硬化剤を配合して、シェルモールド用バインダー、研削砥石用バインダー、積層品用熱硬化性含浸剤原料としても効果的に使用できる。

【0012】更に、フェノールで可塑化した木粉樹脂を、塩基触媒で、メチロール化して、木材接着用水溶性接着剤や積層品用熱硬化性含浸剤として使用することもできる。

【0013】本発明の組成物は、軟化点35～110℃の熱硬化性木粉樹脂を含むものであるが、この熱硬化性木粉樹脂の製法としては、本発明者等が特願平2-175578号明細書に開示した方法で得た木粉ノボラック樹脂、即ち、酸触媒の存在下で、各種木粉にフェノール類を反応させて得た反応生成物から、未反応フェノールを減圧蒸留で除いて得た木粉ノボラック樹脂に、可塑剤として5～33重量%、好ましくは5～25重量%、のフェノールを配合し、加熱混練することによって得られる。

【0014】また、この樹脂は、酸触媒の存在下で、各種木粉にフェノール類を反応させて得た反応生成物から、未反応フェノールを除くための減圧蒸留中の反応生成物に含まれる残留フェノール量を随時検量し、樹脂に対して残留フェノール量が5～33重量%、好ましくは5～25重量%、に達した時点で、蒸留を停止することによって製造することも可能である。

【0015】なお、フェノールに対する各種木粉仕込比を、予め検定した所定の仕込み量、反応温度、及び反応時間に設定することにより、フェノリシス終了と同時に、所定のフェノール残存量、軟化点及び流動点を有する熱硬化性木粉樹脂を製造することも可能である。

【0016】木粉樹脂の製造方法を例示すると、次の通りである。

【方法A】—従来法—

特願平2-175578号の明細書に記載した方法で、スギ、カラマツ、マカンバ等の木粉から樹脂粉末を製造する。例えば、反応容器中で480部のフェノールを溶解し、4.8部の濃硫酸を加え、120℃に加熱した後、10メッシュ全通の木粉110部を加え、100～150℃で、2時間反応させ、反応中に生じた水を留去させた後、温度を110℃に下げて、更に木粉90部を加え、150～187℃で3時間加熱し、この間に生じた水を留去させることにより、未反応のフェノールを含む粘稠液体を得る。その後、この粘稠液体に2.4部の酸化マグネシウムを加えて、硫酸を中和した後、200部の

(3)

特開平5-140465

4

テトラリンを加えて、減圧蒸留して、未反応のフェノールとテトラリンを留去して、155～168℃で溶解する脆い樹脂400部を得た。この樹脂をボールミルで粉碎し、80～100メッシュの樹脂粉末とする。

【0017】【方法B】—本発明の方法—

方法Aで得た木粉樹脂に、可塑剤としてフェノール（前記樹脂に対して5～25%）を添加し、加熱混練し、放冷後、粉碎して、樹脂粉末とする。この方法では、可塑剤としてのフェノール含有量を調節することによって、樹脂の種類にかかわらず、所定の軟化点、流動点硬化速度をもった成形用粉末を製造することができる。

【0018】【方法C】—本発明の方法—

方法Aにおいて、木粉とフェノールの仕込比を変化させ、反応時間、反応温度を予め所定の値に設定し、未反応フェノールを所定の値で含有する木粉樹脂を製造する。例えば、酸触媒フェノリシス反応生成物を減圧蒸留し、未反応フェノールを除く過程で、随時、ガスクロマトグラフ、あるいは高速液体クロマトグラフを用いて反応生成物中のフェノール量を検量し、規定のフェノール含有量に達した時、減圧蒸留を停止することによって、規定の軟化点、流動点をもつ木粉ノボラック樹脂を製造することができる。

【0019】また、原料の仕込比、反応時間、反応温度を調整することによって、減圧蒸留工程を除いた一段法で、本発明の熱硬化性木粉樹脂を得ることも可能である。即ち、この方法では、反応時間を長くすることにより、フェノール含有量のより少ない樹脂を製造することができ、またフェノールの仕込比を増やすことで、フェノールの含有量の多い樹脂を製造することができるので、条件を選べば、減圧蒸留工程を除いて一段で目的のフェノール含有量をもった樹脂を製造できる。

【0020】しかし、この方法は、フェノール含有量15重量%以上の製品は得るには適するが、木粉仕込量を増やして、木粉に対するフェノールの仕込比を1.7以下に下げて、生成する木粉樹脂中のフェノール含有量を少なくしようとする、反応混合物の粘度が上昇し、反応温度（150～190℃）での反応継続が困難となるため、フェノール含有量が15重量%より少ない樹脂を得ることは困難である。

【0021】前記3種の方法で得た木粉樹脂の熱的物性を、表1に示す。この結果から、本発明の方法で得たフェノール含有樹脂（No. 2～5、7～11及び13～18）は、可塑剤としてのフェノールの含有量に応じて軟化点、流動点が低い樹脂となることが分かる。ただし、可塑剤としてのフェノールの量が25重量%を越えると軟化点が低くなり過ぎて、取扱難くなる場合がある（No. 13、18）。

【0022】次に、本発明で得られる樹脂の応用例について説明する。なお、下記において、部及び%とあるのは、特に断らない限り、重量部及び重量%を示す。

(4)

特開平5-140465

5

6

〔成形品について〕木粉樹脂の粉末5部に対して、充填剤（100メッシュの木粉）5部、硬化剤（ヘキサメチレンテトラミン）1部及び離型剤（ステアリン酸カルシウム）0.1部の割合で添加混合し、加熱時に流れの良い粉末配合物とし、これを120～150℃で、金型中で、加圧し、成形品とした。表1に示す18種の樹脂について、このような成形品を製造し、それぞれの曲げ強さをJIS K 6911、5.17に準ずる方法で測定した。その結果を、表1に示す。これより、本発明の方法で得た樹脂を使用した成形品は、いずれも実用性ある曲げ強さ（6 kgf/mm²以上）を示すことが分かる。

【0023】また、これらの成形品は、耐アセトン性にも優れている。すなわち、上記混合割合の配合粉から成形した成形品のアセトン抽出液には、架橋剤が微量抽出されるだけで、フェノール抽出量は検出限界に近いものであった（1 ppm以下）。従って、本発明に従った木粉樹脂に含まれるフェノールは、可塑剤として作用するだけでなく、硬化剤すなわち架橋剤（ヘキサメチレンテトラミン）と反応して、オリゴマーを生じ、このオリゴマーが、更に木粉樹脂成分と架橋反応を起こすため、成形品中の成分として、完全に変換固定されているものと思われる。

【0024】なお、フェノール含有量20%前後の木粉樹脂粉末は、木粉の種類にかかわらず、そのままでは保存中に団粒化するが、粉碎直後に、充填剤として等重量の木粉を配合して置けば、保存中団粒化を防ぐことがで

きることがわかっている。

【0025】更に、本発明で得られる製品の、硬化速度を知るために、木粉樹脂5部に、ヘキサメチレンテトラミン1部とステアリン酸カルシウム0.06部を混合し、これを150℃、40 kgf/cm²で、10分間加熱加圧し、得られた硬化樹脂をアセトンで抽出した結果を、表1に示す。この結果から明らかなように、本発明の樹脂粉末を硬化剤と配合したものは、木粉の種類に関係なく、フェノールを含まない従来の木粉樹脂の場合と比較して、硬化速度が速く、シェルモールド用バインダー、研削砥石用バインダー、又は溶剤（アセトン、メタノール）に溶解した積層品用熱硬化性含浸剤として使用するのに適することが分かる。

【0026】〔木材用水溶性接着剤の製造〕本発明による、流動点が80℃以下—例えば、フェノール含有量15%以上—の木粉樹脂は、メタノールを使用せずに、水溶液だけで、メチロール化を行うことができる。即ち、このような樹脂は、70℃前後で液状となる（表1参照）ため、触媒量の水酸化ナトリウムを含むホルマリン水溶液と約70℃、15分程度の攪拌で、メタノールを用いなくても、完全に均一系となり、メチロール化が円滑に進行し、所定の反応時間後には、均一な木粉レゾール樹脂の水溶液を得ることができ、接着剤として使用できる。

【0027】

【表1】

(5)

特開平5-140465

7
表1 各種木粉樹脂の硬化速度と成形試験片の曲げ強さの比較
8

No	樹脂の種類			熱的物性		硬化速度	成形品の 曲げ強さ kgf/mm ²
	木 粉	製法	フェノール 含量%	軟化点 ℃	流動点 ℃	アセトン 不溶物 %	
1	スギ	A	0	129	139	84.3	6.44
2	スギ	B	5	107	121	87.6	6.60
3	スギ	B	10	88.6	107	94.3	6.78
4	スギ	B	15	59.1	73.3	96.5	6.47
5	スギ	C	25	44.8	58.3	100.0	6.91
6	カラマツ	A	0	118	139	71.1	5.17
7	カラマツ	B	5	104	120	93.0	8.10
8	カラマツ	C	5.3	108	126	92.1	7.95
9	カラマツ	B	10	81.5	98.0	97.6	6.07
10	カラマツ	B	15	65.1	82.1	96.2	6.17
11	カラマツ	C	18	55.2	73.2	98.0	6.85
12	カラマツ	C	27	53.6	69.2	—	—
13	カラマツ	C	33	37.7	50.4	98.7	6.73
14	マカンバ	A	0	125	143	72.3	6.04
15	マカンバ	B	5	98.2	116	93.4	6.33
16	マカンバ	B	10	80.6	95.0	94.2	6.67
17	マカンバ	B	15	64.9	74.4	96.2	6.50
18	マカンバ	C	30	37.0	48.4	96.5	6.26

注) フェノール含量は、樹脂に対するフェノールの重量%を示す。

硬化速度は、硬化樹脂のアセトン抽出12時間後の残存量を示す。

但し、硬化条件は、次の通りである。

木粉樹脂：ウロトロピン：ステアリン酸カルシウム＝5：1：0.06の混合物を、150℃、40kgf/cm²で10分間加熱加圧。

曲げ強さを測定した成形品の成形条件は下記の通りである。

木粉：木粉樹脂：ウロトロピン：ステアリン酸カルシウム＝5：5：1：0.1の混合物を、120～150℃、150kgf/cm²で成形。

【0028】このように、本発明では、製品性能の点で、樹種の違いを問題にする必要が実際上殆どなくなり、その結果、各種木粉を、幅広く工業的に利用可能とする。即ち、鋸屑、間伐材、廃材などの有効使用が可能となる。

【0029】

【実施例】次に実施例をあげて、本発明をさらに詳しく説明するが、実施例は単に例示的なものであって、これによって本発明が限定されるものではない。

実施例1—フェノールを可塑剤として15%含む樹脂粉末(表1のNo.4)—

本実施例では、方法Bによりフェノール含有木粉樹脂を製造した。まず、攪拌器、温度測定管、仕込口、覗き窓、循環熱媒による加熱装置、溜出液冷却装置、溜出液受器及び加熱装置付取り出し弁を備えた100リットルの珪藻内張り反応釜に、フェノール50kg、濃硫酸0.5

00kgを仕込んだ後、反応液温度範囲98～121℃で、スギ木粉(42～80メッシュ、含水率8.0%)21kgを2回にわけて仕込んだ。各仕込時間は10分以内とし、第1回仕込後、30分間、121～108℃で反応させてから、第2回の仕込を行う。第2回仕込後、101～126℃で30分、126～167℃で40分反応させた。この間、水-フェノールの混合物15.3kg(含有フェノール6.65kg)が溜出した。マグネシア0.250kgを加えて、酸成分を中和した後、80mmHgで減圧蒸留を行い、溜出温度116～117℃で、未反応フェノール11.0kgを回収した。減圧蒸留を中断して、テトラリン20.0kgを仕込み、83～96mmHg、溜出温度128℃で減圧蒸留を行い、12mmHgまで減圧にして、蒸留を終わった。溜出したテトラリン-フェノール混合物24.2kg中には、5.20kgのフェノールが含まれた。その後、釜底の加熱装置付取り出し弁を開いて、軟化温

度 119.5℃、流動温度 130.2℃、重量平均分子量 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる) 2161 の木粉ノボラック樹脂 40.0kg を得た。この樹脂は、0.60kg のアセトン不溶物を含むが、これは中和によって生じた硫酸マグネシウム (計算値 0.65kg) であり、樹脂中の木粉由来成分は 12.2kg (仕込木粉重量の 58%)、フェノール由来成分は 27.2kg と計算される。このようにして得た木粉ノボラック樹脂 70.00kg に、フェノール 10.50kg を加え、120~180℃ で混練し、軟化温度 59.1℃、流動温度 73.3℃、樹脂に対するフェノール含有量 14.4% (実測値) の木粉樹脂 79.3kg を得た。

【0030】このフェノール含有木粉樹脂の粉末 5 重量部に対して、ヘキサメチレンテトラミン 1 重量部とステアリン酸カルシウム 0.06 重量部を加え、室温で混合し、得られた混合物 2g を 20cm 角のステンレス板 2 枚に挟み、150℃、40kgf/cm² で 10 分間熱圧して、硬化樹脂を得た。この樹脂は、アセトンによるソックスレー抽出を 12 時間行った場合、3.5% が抽出され、硬化率は 98.5% であった。

【0031】また、実施例 1 で得たフェノール含有木粉樹脂の粉末 5 重量部、100 メッシュの木粉 5 重量部、ヘキサメチレンテトラミン 1 重量部及びステアリン酸カルシウム 0.1 重量部の混合粉を用い、150kgf/cm²、120~150℃ で加熱加圧して得た試験片を JIS K 6911 5.17 に準拠して、測定した結果、曲げ強さは、6.47kgf/mm² (試験片 10 個の平均値、標準偏差 0.52kgf/cm²) であった。

【0032】フェノールを含まない木粉樹脂 (表 1 の No. 1 の樹脂) の粉末を、同様に硬化試験すると、アセトンで 15.7% が抽出され、硬化率は 84.3% に過ぎなかった。また、この木粉樹脂を用いて作った試験片の曲げ強さは、6.44kgf/mm² (試験片 13 個の平均値、標準偏差 0.56kgf/cm²) であった (表 1 の No. 1 参照)。

【0033】実施例 2—フェノールを可塑剤として 27% 含む樹脂粉末 (表 1 の No. 12)—

本実施例では、方法 C (但し、一段製造法) によって、フェノール含有木粉樹脂を製造した。まず、攪拌器、温度計、蒸留用リービッヒコンデンサー、仕込口を備えた 1 リットルのセパラブルフラスコに、フェノール 340.05g と濃硫酸 3.64g を仕込み、温度範囲 120~150℃ で、カラマツ木粉 (42 メッシュ以下、含水率 16.6%) 200.0g を 4 回に分けて、70 分間で添加した (フェノール: 木粉仕込重量比 1.7:1)。添加終了後、攪拌を続けながら、60 分間で反応温度を 150℃ から 190℃ まで上げ、水の溜出がなくなった時点で反応を終了した。木粉仕込開始から反応終了まで 130 分間で、蒸留用リービッヒコンデンサーを通じて、フェノールを含んだ水が、二層にわかれて 104.5g 溜出した。その上層 85.1ml に含まれるフェノールは 6.91

g、下層 17.9mg に含まれるフェノールは 12.85g であった。反応終了後、マグネシア 2.04g を加えて、酸を中和し、軟化点 53.6℃、流動点 69.2℃ の黒褐色固体 432.56g を得た。この樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる分析により、重量平均分子量 3641 を示し、またガスクロマトグラフィーによる分析の結果、木粉ノボラック樹脂に対してフェノール 27.1% を含むことが判明した。

【0034】実施例 3—フェノールを可塑剤として 18% 含む樹脂粉末 (表 1 の No. 11)—

本実施例では、方法 C (但し、反応時間の延長と反応の昇温速度の低下による一段製造法) によって、フェノール含有木粉樹脂を製造した。実施例 2 を基準に、フェノール 550.0g、カラマツ木粉 323.53g (フェノール: 木粉仕込重量比 1.7:1) を用いて実験を行う際に、昇温速度を下げ、反応時間を延長して (木粉仕込開始から反応終了まで 278 分間)、軟化点 55.2℃、流動点 73.2℃ の黒褐色固体 705.54g を得た。この樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる分析により、重量平均分子量 4189 を示し、ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、木粉ノボラック樹脂に対してフェノール 17.9% を含むことが判明した。即ち、本実施例の方法では、木粉とフェノールを実施例 2 と同様の割合で使用しながら、製品のフェノール含有量を実施例 2 の製品より減少させることができた。

【0035】このようにして得た製品を、実施例 1 と同様の方法で試験した結果、硬化率は 98.0% で、成形した試験片の曲げ強さは、6.85kgf/mm² (試験片 10 個の平均値、標準偏差 0.34kgf/cm²) であり、硬化速度、曲げ強度共に、フェノールを含まない木粉樹脂 (表 1 の No. 6 参照) に比して、非常に優れたものであり、成形用樹脂として適したものであった。

【0036】実施例 4—フェノールを可塑剤として 33% 含む樹脂粉末 (表 1 の No. 13)—

本実施例では、方法 C (但し、フェノール仕込比を増加した一段製造法) により、フェノール含有木粉樹脂を製造した。実施例 2 を基準に、同様の実験を、フェノール 300.00g、カラマツ木粉 150.00g (フェノール: 木粉仕込重量比 2:1) を用いて実施し、軟化点 37.7℃、流動点 50.4℃ の黒褐色固体 367.63g を得た。この樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる分析によると、重量平均分子量 2094 を示し、ガスクロマトグラフィーによる分析の結果、木粉ノボラック樹脂に対してフェノール 32.6% を含むことが判明した。即ち、本実施例では、フェノールの仕込量を増加して、木粉樹脂のフェノール含有量を増すことができた。

【0037】この樹脂を、実施例 1 と同様の方法で試験した結果、硬化率は 98.7%、成形試験片の曲げ強さは 6.73kgf/mm² (試験片 12 個の平均値、標準偏差 0.68kgf/cm²) であり、硬化速度、曲げ強度共に、フェノール

11

を含まない木粉樹脂（表1のNo. 6参照）に比して、非常に優れたものであり、成形用樹脂として適したものであった。

【0038】実施例5—実施例4で得たフェノール含有木粉樹脂から水溶性接着剤の製造—

攪拌器、温度計、還流冷却器、仕込口を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、実施例4で得た木粉樹脂

（カラムツから得た木粉ノボラック樹脂に対してフェノールを33%含有する樹脂）の粉末100.00gと、136.59gの37%ホルマリンを仕込み、70℃で攪拌しながら、50%苛性ソーダ5.1gを加えて、100分間反応させた。この間、反応液は黒褐色の均一系となり、反応温度は、69～76℃の範囲で変化し、反応液のpHは10から9に低下した。反応終了後、反応液は、20～25℃で固化するので、10%苛性ソーダ200mlを加え、21～27℃で、90分かけて溶解させると、25.0℃で20.5cPの粘度を有し、135℃、10gのゲル化時間30分、pH11の黒褐色水溶液455.72g（固形分37.7%）となった。この黒褐色水溶液100部にスミテンダー7部、小麦粉3部を加えた

(7)

特開平5-140465

12

接着剤とした。該接着剤を、塗布量300g/m²として、135℃、10kgf/cm²、6分間の加熱加圧で、ニレ（1×80×80mm²）の3プライ合板を作製した。JIS規格6802、5.5.3および5.5.4に準拠して測定した接着強度（常態）は17.2kgf/cm²（試験片11個の平均値、標準偏差値3.0kgf/cm²、木破率17.2%）、煮沸繰り返し後の接着強度は9.48kgf/cm²（紙片10個の平均値、標準偏差値2.82kgf/cm²、木破率3.0%）であった。

10 【0039】

【発明の効果】本発明では、原料木粉の種類に関係なく、製材鋸屑、間伐材の木粉などを原料に用いても、調節された量のフェノールを可塑剤として含む熱硬化性木粉樹脂組成物が容易に得られるものであり、この製品は、樹種の違いにかかわらず、流動点及び軟化点の低い扱い易いものとなり、しかも、硬化速度が速いため、広範な使用目的で、実用性ある成形品に製造することができる。また、本発明の製品をメチロール化することにより、接着力に優れた木材接着剤を容易に製造することができる。

20

特開平5-140465

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)9月21日

【公開番号】特開平5-140465

【公開日】平成5年(1993)6月8日

【年通号数】公開特許公報5-1405

【出願番号】特願平3-328078

【国際特許分類第6版】

C08L 97/02 LSW

C08K 5/13

【FI】

C08L 97/02 LSW

C08K 5/13

【手続補正審】

【提出日】平成10年11月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】前記3種の方法で得た木粉樹脂の熱的物性

を、表1に示す。この結果から、本発明の方法で得たフェノール含有樹脂(No. 2~5、7~13及び15~18)は、可塑剤としてのフェノールの含有量に応じて軟化点、流動点が低い樹脂となることが分かる。ただし、可塑剤としてのフェノールの量が25重量%を越えると軟化点が低くなり過ぎて、取扱難くなる場合がある(No. 13、18)。